

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-072579

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 08-244491

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1996

(72)Inventor : ENOKIDA TOSHIO  
TAMANO MICHIKO  
OKUTSU SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 07245607

Priority date : 25.09.1995

Priority country : JP

08 12430

29.01.1996

08170810

01.07.1996

JP

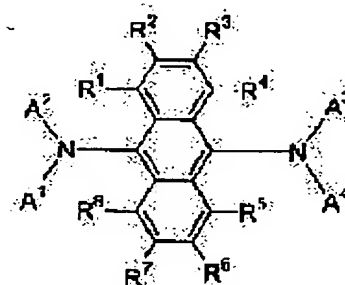
JP

## (54) LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminescent material for org. electroluminescent elements which emits light at a high luminescence efficiency and has a long life by selecting a specific anthracene deriv. as the material.

SOLUTION: A compd. represented by formula I (wherein A1 to A4 are each 6-16C aryl; and R1 to R8 are each H, a halogen, an alkyl, an alkoxy, an aryl, or amino) is used as the luminescent material. The compd. of formula I is produced e.g. by reacting a 9,10-dihalogenoanthracene, an optionally substd. diphenylamine deriv., potassium carbonate, and a catalyst in a solvent. Since the compd. exhibits strong fluorescence in the solid state, excellent electroluminescence, and both hole injection and hole transport properties, it can be effectively used as a hole-transporting luminescent material. This compd. can be used for a luminescent layer of an org. EL element (of a monolayer or multilayer type). For example, an EL element of a multilayer type prepd. by using the compd. emits light with a max. luminance of 10,000cd/m<sup>2</sup> or higher and can continuously emit light for at least 1,000hr at 3mA/cm<sup>2</sup>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2924809

[Date of registration] 07.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-72579

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21)出願番号	特願平8-244491	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成8年(1996)9月17日	(72)発明者	榎田 年男 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-245607	(72)発明者	玉野 美智子 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(32)優先日	平7(1995)9月25日	(72)発明者	奥津 聡 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-12430		
(32)優先日	平8(1996)1月29日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-170810		
(32)優先日	平8(1996)7月1日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料

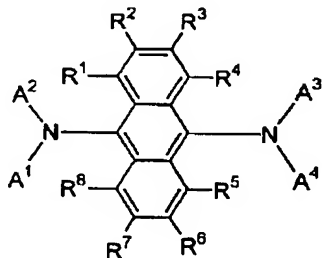
(57)【要約】

【課題】 高輝度で高効率の発光が可能であり、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で示される化合物を含む層である有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、A<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素数6～16のアリール基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立

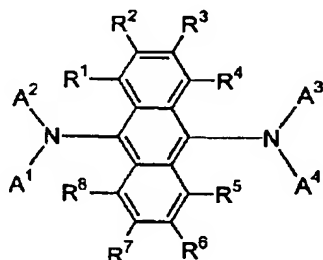
に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基を表す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

【化1】

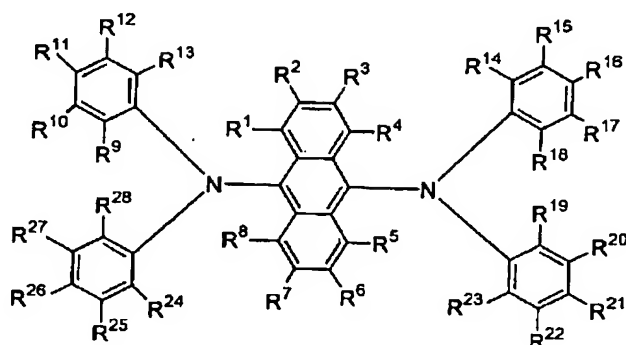


【式中、 $A^1 \sim A^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。）】

【請求項2】 下記一般式〔2〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔2〕

【化2】



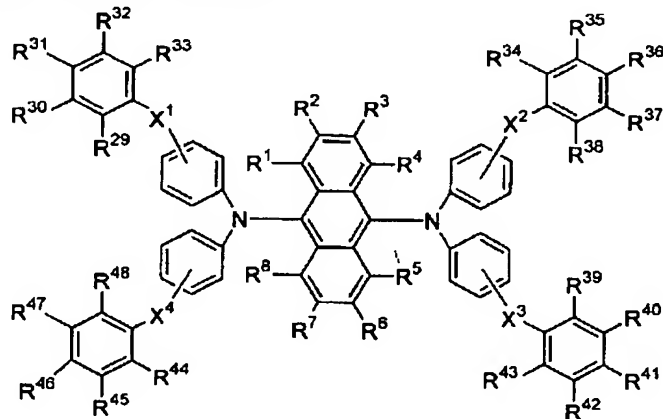
【式中、 $R^1 \sim R^{28}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合し

て新たな6員アリール環を形成してもよい。】

【請求項3】 下記一般式〔3〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔3〕

【化3】



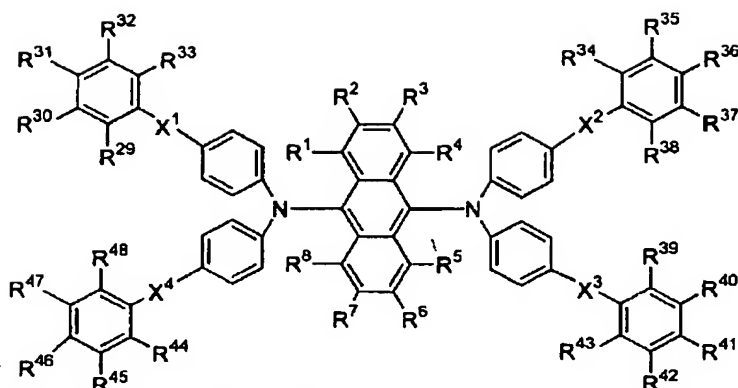
【式中、 $R^1 \sim R^8$  および  $R^{29} \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、O、S、 $C=O$ 、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$ および $y$ は、それぞ

れ0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。】

【請求項4】 下記一般式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔4〕

【化4】



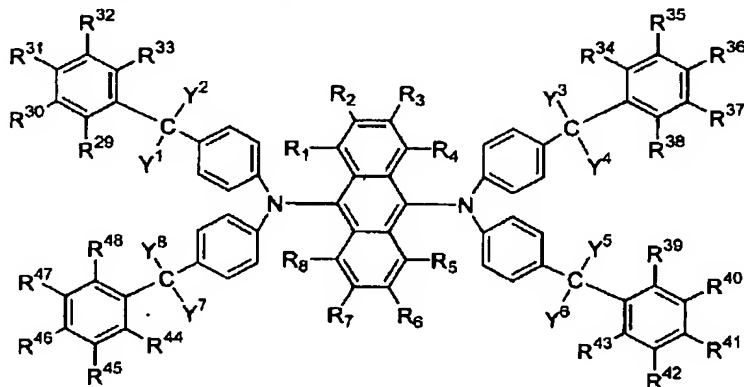
〔式中、 $R^1 \sim R^8$  および  $R^{29} \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、 $O$ 、 $S$ 、 $C=O$ 、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$  および  $y$  は、それぞ

れ  $0 \sim 20$  の正の整数を表すが、 $x+y=0$  となることはない。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【請求項5】 下記一般式〔5〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔5〕

〔化5〕



〔式中、 $R^1 \sim R^8$  および  $R^{29} \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $Y^1 \sim Y^8$  は、置換もしくは未置換の炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数  $6 \sim 16$  のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構

成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、 $10V$  以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、 $6 \sim 7V$  の直流電圧で輝度は数  $100cd/m^2$ 、最大発光効率は  $1.5lm/W$  を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】 しかしながら、現在までの有機 EL 素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未

だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

#### 【0005】

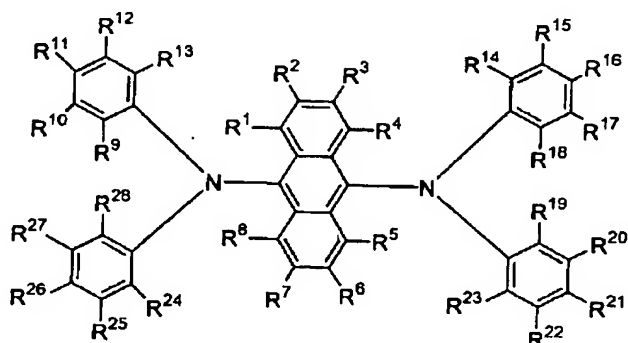
【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、下記一般式で示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

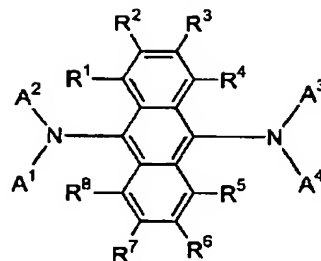
一般式[1]

#### 【0007】



【0011】[式中、 $R^1 \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$ もしくは $R^5 \sim R^8$ は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。]

#### 【化6】



【0008】[式中、 $A^1 \sim A^4$ は、置換もしくは未置換の炭素数6~16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す(隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。)]

【0009】さらに本発明は、下記一般式[2]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式[2]

#### 【0010】

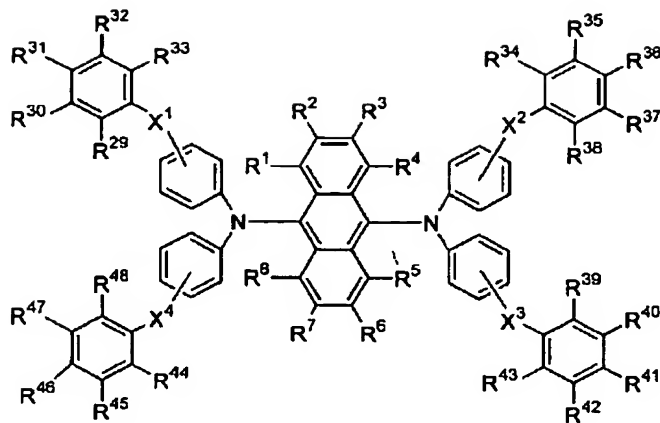
#### 【化7】

【0012】さらに本発明は、下記一般式[3]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式[3]

#### 【0013】

#### 【化8】



【0014】〔式中、 $R^1 \sim R^8$  および  $R^{29} \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、 $O$ 、 $S$ 、 $C=O$ 、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$  および  $y$  は、それぞれ独立に、 $0 \sim 20$  の正の整数を表すが、

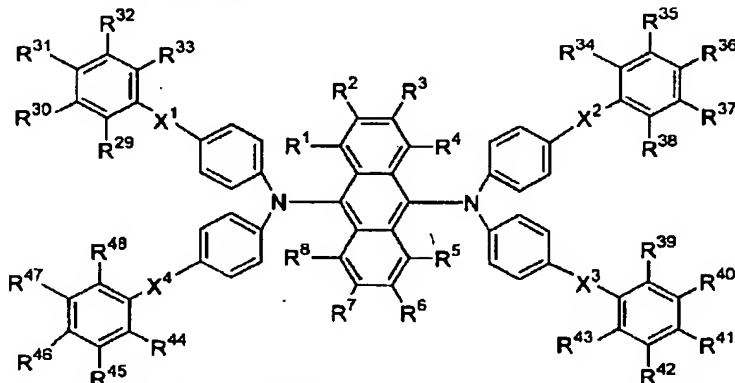
$x+y=0$  となることはない。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【0015】さらに本発明は、下記一般式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式〔4〕

【0016】

〔化9〕



【0017】〔式中、 $R^1 \sim R^8$  および  $R^{29} \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、 $O$ 、 $S$ 、 $C=O$ 、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 $x$  および  $y$  は、それぞれ独立に、 $0 \sim 20$  の正の整数を表すが、

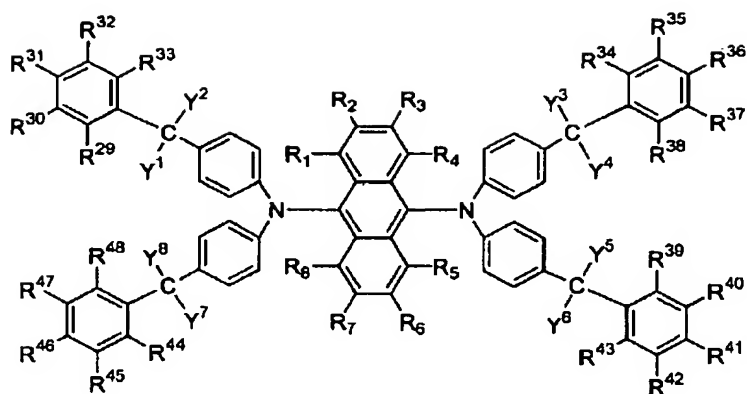
$x+y=0$  となることはない。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【0018】さらに本発明は、下記一般式〔5〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式〔5〕

【0019】

〔化10〕



【0020】〔式中、 $R^1 \sim R^8$  および  $R^{29} \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $Y^1 \sim Y^8$  は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^4$  もしくは  $R^5 \sim R^8$  は隣接した置換基同志で結合して新たな6員アリール環を形成してもよい。〕

【0021】さらに本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0022】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0023】さらに本発明は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0024】

【発明の実施の形態】

【0025】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の  $A^1 \sim A^4$  における置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。本発明においてアリール基の芳香族炭素原子は窒素原子、酸素原子およびまたは硫黄原子により置換されていてもよい。このような、異種原子を含むアリール基としては、例えばフラニル基、チオフェニル基、ピロニル基、ピリジニル基等がある。又、 $A^1$  と  $A^2$  または  $A^3$  と  $A^4$  とが一体となってカルバゾール基のような窒素原子を含むアリール基を形成してもよい。

【0026】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で示される化合物の  $R^1 \sim R^{48}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $A^1 \sim A^4$  の有する置換基、および  $R^1 \sim R^{48}$  の具体例は、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素であり、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基等の炭素数1～20の未置換直鎖状又は分枝状アルキル基の他、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等の炭素数1～20のアルキル基の置換体があり、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基等の炭素数1～20の未置換アルコキシ基の他、1, 1, 1-テトラフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基の置換体があり、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等の芳香族炭素数6～18の置換もしくは未置換のアリール基があり、窒素原子、酸素原子およびまたは硫黄原子により芳香族炭素原子が置換されていてもよいアリール基としては、フラニル基、チオフェニル基、ピロニル基、ピラニル基、チオピラニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、イミダゾール基、ピリミジニル基、ピリジニル基、トリ



アジニル基、インドリニル基、キノリル基、プリニル基等があり、置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等を形成しても良い。

【0027】本発明における一般式〔3〕および〔4〕で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、SO<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、xおよびyは、それぞれ特立に、0～20の正の整数を表すが、x+y=0となることはない。置換または未置換のアルキレン基としては炭素数1～20のアルキレン基もしくはその置換体、置換または未置換の脂肪族環残基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、4-メチルシクロヘキシル環、シクロヘプチル環等の炭素数5～7の脂肪族環の二価の残基が挙げられる。 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基又は置換脂肪族環残基の置換基としてはR<sup>1</sup>～R<sup>48</sup>で示した置換基がある。 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基として好ましいものは、2-フェニルイソプロピレン基、ジクロロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ベンジレン基、 $\alpha$ -フェノキシベンジレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -

ジメチルベンジレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -メチルフェニルベンジレン基、ジフェニルメチレン基、 $\alpha$ -ベンジロキシベンジレン基などが挙げられる。

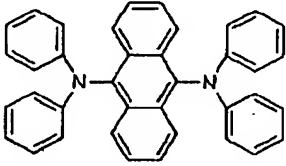
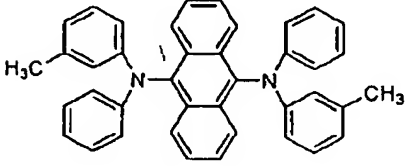
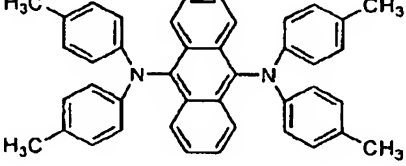
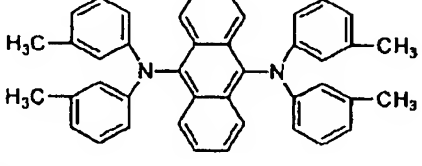
【0028】本発明における一般式〔5〕で示される化合物のY<sup>1</sup>～Y<sup>8</sup>は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。アルキル基およびアリール基の具体例は、前記のR<sup>1</sup>～R<sup>48</sup>で記述したアルキル基およびアリール基が挙げられる。

【0029】この化合物の中で、一般式〔3〕～〔5〕で表されるような芳香族環を有している置換基を持つ化合物、もしくは一般式〔1〕～〔5〕のR<sup>1</sup>～R<sup>48</sup>の隣接する置換基同士で芳香族環を形成している化合物は、ガラス転移点や融点が高くなり電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。本発明の化合物は、これらの置換基に限定されるものではない。

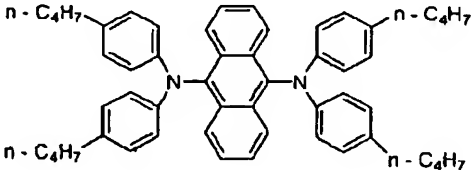
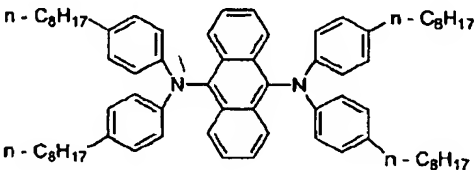
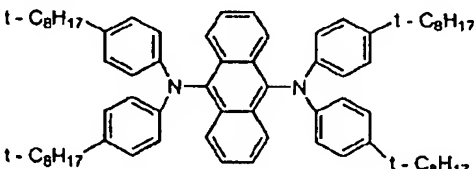
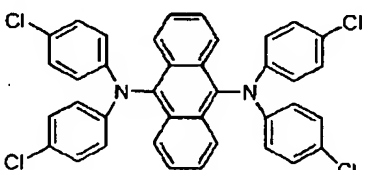
【0030】以下に、本発明の一般式〔1〕～〔5〕の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0031】

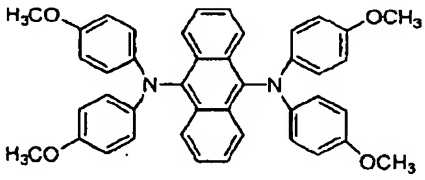
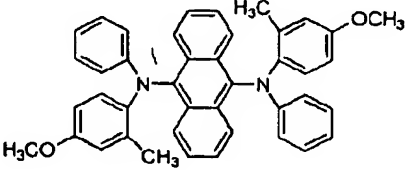
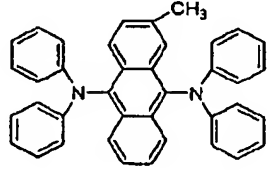
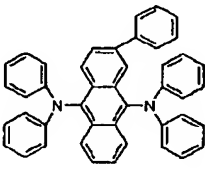
【表1】

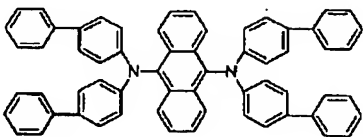
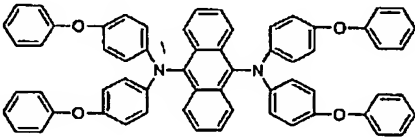
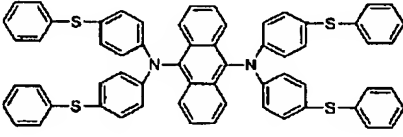
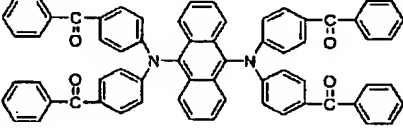
化合物	化学構造
(1)	 <chem>c1ccc(cc1)N(c2ccc3cc4ccccc4cc3cc2)c5cc6ccccc6cc5N(c7ccccc7)c8ccccc8</chem>
(2)	 <chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccc3cc4ccccc4cc3cc2)c5cc6ccccc6cc5N(c7ccc(C)cc7)c8ccccc8</chem>
(3)	 <chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccc3cc4ccccc4cc3cc2)c5cc6ccccc6cc5N(c7ccc(C)cc7)c8ccc(C)cc8</chem>
(4)	 <chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccc3cc4ccccc4cc3cc2)c5cc6ccccc6cc5N(c7ccc(C)cc7)c8ccc(C)cc8</chem>

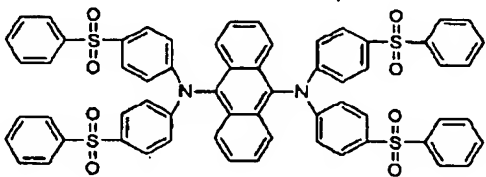
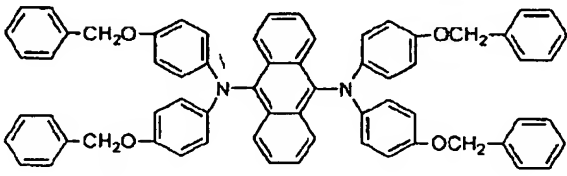
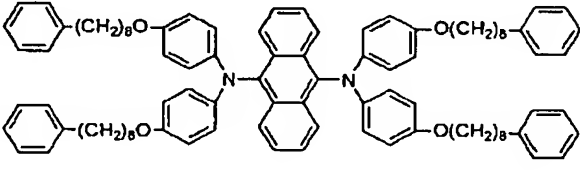
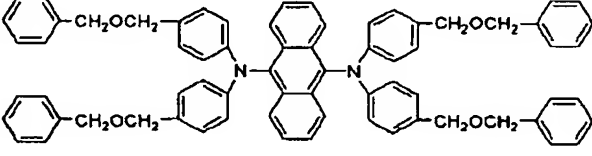
【0032】

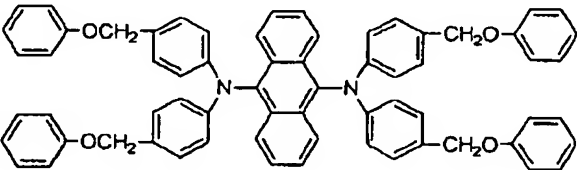
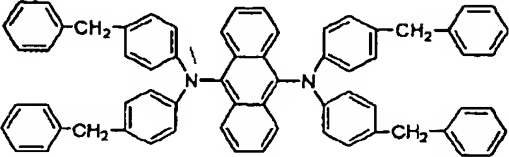
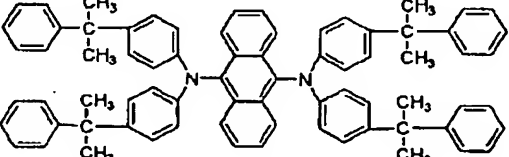
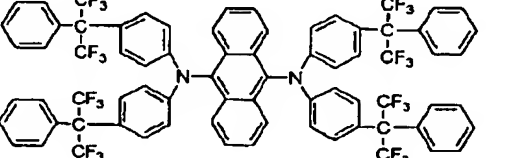
化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

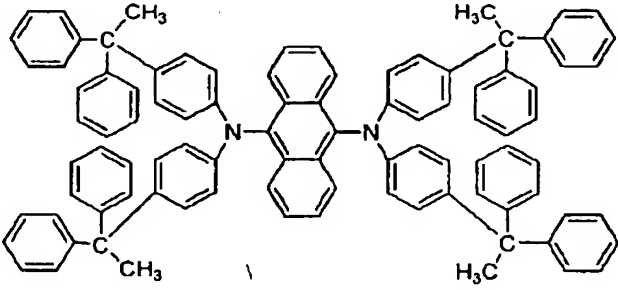
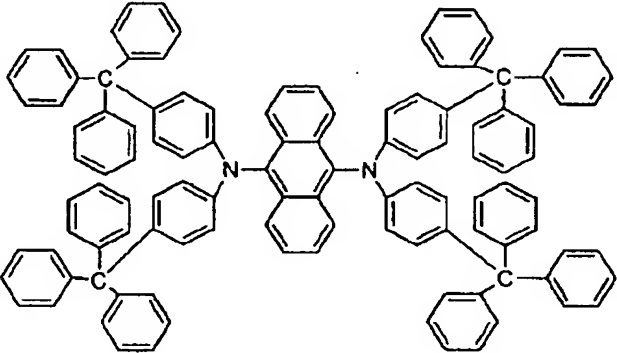
【0033】

化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

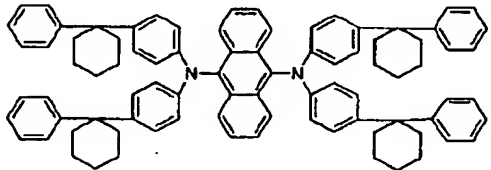
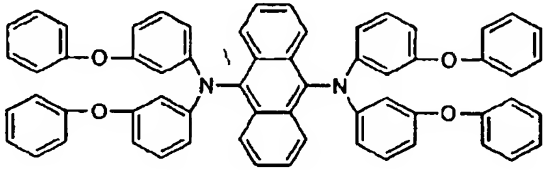
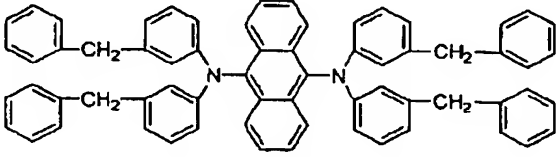
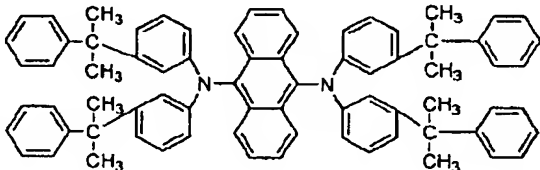
化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

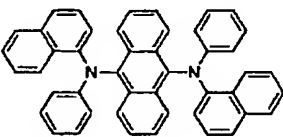
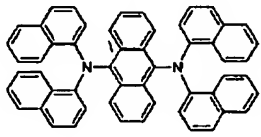
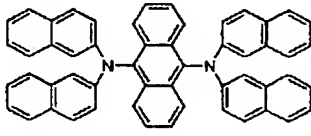
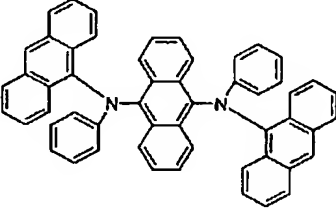
化合物	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

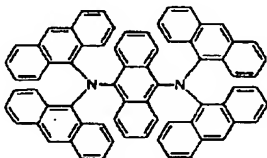
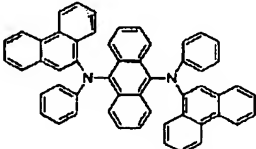
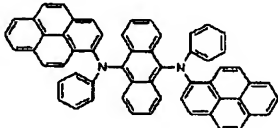
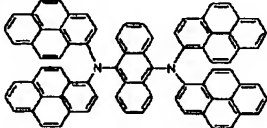
化合物	化学構造
(25)	
(26)	



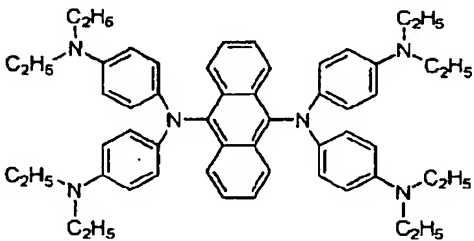
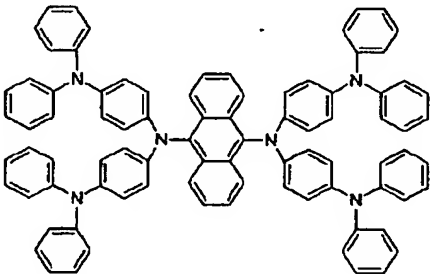
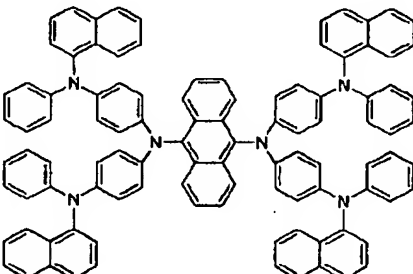
化合物	化学構造
(27)	
(28)	
(31)	
(32)	

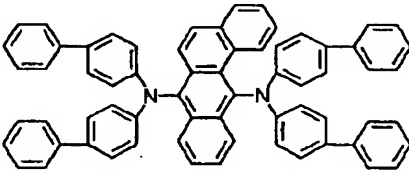
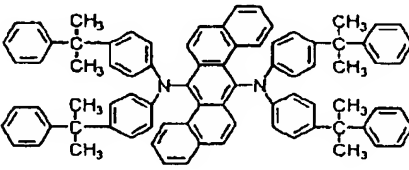
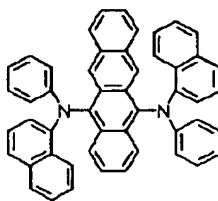
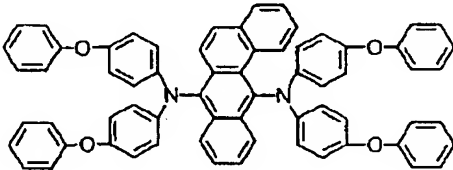
化合物	化学構造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

【0040】

化合物	化学構造
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【0041】

化合物	化学構造
(41)	
(42)	
(43)	

化合物	化学構造
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	

【0043】本発明の一般式で示される化合物の合成方法の一例を以下に示す。9, 10-ジハロゲノアントラセン、置換基を有しても良いジフェニルアミン誘導体、炭酸カリウムおよび触媒を溶媒中で反応させて、一般式〔1〕の化合物を合成することができる。アントラセン誘導体に代えてアントラキノン誘導体からも合成することができる。炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水等を使用することができる。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、スズ、塩化第一スズ、ピリジン、三塩化アルミニウムまたは四塩化チタンがある。溶媒は、ベンゼン、トルエンまたはキシレンがある。以上の合成法は、限定されるものではない。

【0044】本発明の一般式で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電場発光性に優れている。また、優れた正孔注入性や正孔輸送性も併せて持ち合わせているので、正孔輸送型発光材料として有効に使用することができ、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0045】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もし

くは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性をもっているため、正孔注入型発光材料として発光層に使用できる。

【0046】発光層には、必要があれば、本発明の一般式の化合物に加えて、さらなる発光材料、発光補助材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、発光補助材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することが出来る。また、発光補助材料をドーピングして、発光輝度や発光効率の向上、およびドーピング材料により赤色や青色の

発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0047】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0048】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0049】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5nmから10μmの範囲が好適であるが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0050】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシ

ラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0051】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば公知の発光材料、発光補助材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

【0052】本発明の一般式の化合物を発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

【0053】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ホルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0054】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N'-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0055】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子輸送効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0056】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好きましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)

-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0057】本発明の有機EL素子において、本発明の一般式の化合物の他に、発光材料、発光補助材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0058】以上のように、本発明では有機EL素子に一般式の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0059】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0060】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても好適に使用できる。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(1)の合成方法

ベンゼン200部中に、アントラキノン10部、ジフェニルアミン35部、およびピリジン15部を入れ、10℃にて四塩化チタン40部を滴下し、20時間室温で攪拌した。その後、500部の水で希釈し、希水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この後、酢酸エチルで抽出を

行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製して黄色の蛍光を有する針状結晶8部

#### 元素分析結果

$C_{38}H_{28}N_2$  として

計算値(%) : C : 89.06

実測値(%) : C : 89.11

#### 【0062】化合物(8)の合成方法

9, 10-ジヨードアントラセン15部、4, 4-ジイソプロピル(2-フェニル)ジフェニルアミン27部、および炭酸カリウム12部、銅粉末0.8部を入れ、200℃にて30時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈し、クロロホルムを用いて、抽出をおこなっ

#### 元素分析結果

$C_{74}H_{68}N_2$  として

計算値(%) : C : 90.24

実測値(%) : C : 90.59

#### 【0063】化合物(11)の合成方法

9, 10-ジヨードアントラセン12部、1-ナフチルフェニルアミン25部、および炭酸カリウム20部、銅粉末0.6部を入れ、200℃にて30時間加熱撹拌した。その後、600部の水で希釈し、クロロホルムを用いて、抽出をおこなった。このクロロホルム層を濃縮

#### 元素分析結果

$C_{46}H_{32}N_2$  として

計算値(%) : C : 90.20

実測値(%) : C : 90.39

#### 【0064】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(3)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成: パンライトK-1300)を2:3:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで120(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率0.70(lm/W)の緑色発光が得られた。

#### 【0065】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(6)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔輸送型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで約300cd/m<sup>2</sup>、最高輝度2200cd/m<sup>2</sup>、発光効率0.90(lm/W)の緑色発光が得られた。

を得た。分子量分析の結果、化合物(1)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

H : 5.47 N : 5.47

H : 5.55 N : 5.34

た。このクロロホルム層を濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、n-ヘキサンで再沈澱をして黄色の蛍光を有する粉末18部を得た。分子量分析の結果、化合物(9)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

H : 6.91 N : 2.85

H : 6.81 N : 2.60

し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、n-ヘキサンで再結晶をして黄色の蛍光を有する針状結晶27部を得た。分子量分析の結果、化合物(11)であることを確認した。以下に生成物の元素分析結果を示す。

H : 5.23 N : 4.57

H : 5.31 N : 4.30

#### 【0066】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(6)を真空蒸着して、膜厚50nmに正孔輸送型発光層を形成した。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで約350cd/m<sup>2</sup>、最高輝度11000cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.05(lm/W)の緑色発光が得られた。

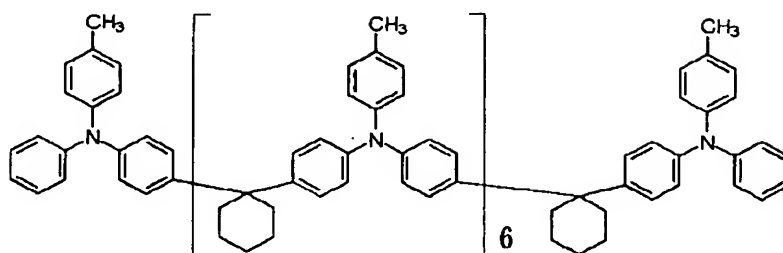
#### 【0067】実施例4~22

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(50)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として表2の化合物を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電

圧5V印可時の輝度であり、本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000cd/m<sup>2</sup>以上であった。  
化合物(50)

【0068】

【化11】



【0069】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)
4	(1)	450	23000	1.20
6	(2)	430	22000	1.15
6	(3)	470	23500	1.11
7	(4)	420	22000	1.05
8	(6)	510	31000	1.20
9	(8)	430	21000	1.10
10	(10)	400	20000	1.13
11	(23)	760	43000	1.85
12	(13)	700	39000	1.55
13	(14)	760	40000	1.75
14	(33)	700	38000	1.65
15	(34)	670	37000	1.58
16	(35)	690	37000	1.55
17	(36)	770	41000	1.89
18	(38)	650	35000	1.55
19	(39)	680	36000	1.60
20	(41)	560	33000	1.44
21	(42)	690	38000	1.65
22	(43)	720	38000	1.67

## 【0070】実施例24

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(50)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(23)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾールを真空蒸着して、膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで770cd/m<sup>2</sup>、最高輝度27000cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.80(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 【0071】実施例25

ITO電極と化合物(50)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例24と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1200cd/m<sup>2</sup>、最高輝度29000cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.70(lm/W)の緑色発光が得られた。実施例24の有機EL素子に比べて、低電圧側での発光輝度が高かった。

## 【0072】実施例26

化合物(50)の代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例24と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで650cd/m<sup>2</sup>、最高輝度15000cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.30(lm/W)の緑色発光が得られた。

## 【0073】実施例27

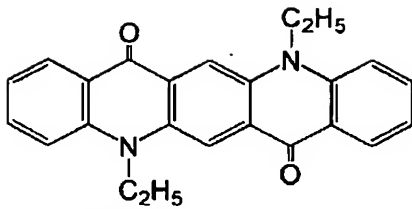
発光層として、化合物(23):化合物(51)を100:1の重量比で蒸着した膜厚10nmの発光層を使用する以外は、実施例11と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで700cd/m<sup>2</sup>、最高輝度35000cd/m<sup>2</sup>、発光効率2.70(lm/W)の緑色発光が得られた。

化合物(51)

【0074】

【化12】





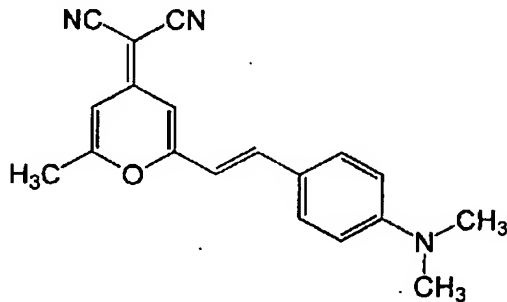
## 【0075】実施例28

発光層として、化合物(23):化合物(52)を100:1の重量比で蒸着した膜厚10nmの発光層を使用する以外は、実施例11と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで500cd/m<sup>2</sup>、最高輝度18000cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.65(1m/W)の化合物(22)からの橙色発光が得られた。

化合物(52)

## 【0076】

## 【化13】



【0077】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000cd/m<sup>2</sup>以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3mA/cm<sup>2</sup>で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。